

II. *Untersuchungen über die arsensauren und phosphorsauren Salze, so wie über die Abänderungen der Phosphorsäure; von Thomas Graham.*

Professor der Chemie an der Universität in Glasgow.

(*Philosoph. Transact. f. 1833, pt. II p. 253.*)

Keine Salze sind belohnender für die Untersuchung gewesen als die arsensauren und phosphorsauren. Davon zeugen: Berzelius's Entdeckung der ungewöhnlichen phosphorsauren Kalke; Mitscherlich's Beobachtung der Einerleiheit in der Form der entsprechenden arsensauren und phosphorsauren Salze, und die daraus hervorgegangene Lehre von der Isomorphie; desselben Chemikers Entdeckung zweier Natron-Biphosphate von übereinstimmender Zusammensetzung aber abweichender Form; und endlich die Entdeckung der pyrophosphorsauren Salze durch meinen Freund und Mitbürger Clark. Dessenungeachtet bleibt noch viel für die Vervollständigung der Geschichte dieser interessanten Salze zu thun übrig.

1) *Basisch arsensaures und basisch phosphorsaures Natron.*

Wohl bekannt ist die Neigung der Arsen- und Phosphorsäure zur Bildung von Subsesquisalzen, wie das braune arsensaure und gelbe phosphorsaure Silber, die gewöhnlichen Subarseniate von Kalk, Blei u. s. w. Es giebt aber auch entsprechende Alkalisalze, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen.

Zu einer starken Lösung von arsensaurem oder phosphorsaurem Natron setze man eine Lösung von Aetznatron.
Poggendorff's Annal. Bd. XXXII. 3

tron, bis die Flüssigkeit sich seifig zwischen den Fingern anfühlt. Es muß wenigstens halb so viel Natron, als schon im Salze ist, hinzugefügt werden, doch ist ein Ueberschuß davon nicht schädlich. Man enge die Flüssigkeit ein, bis ein Häutchen auf der Oberfläche entsteht, und lasse sie dann erkalten. Bei 150° F. kommen Büschel dünner prismatischer Krystalle zum Vorschein, welche sich rasch vermehren und endlich das Gefäß ausfüllen. Diese Krystalle müssen möglichst schnell getrocknet werden, und die Mutterlauge kann man wegschütten, da sie kaum etwas anderes als das überschüssige Aetznatron und die Unreinigkeiten der Salze enthält. Es ist nöthig, die Krystalle ohne Zeitverlust wieder in dem Doppelten ihres Gewichts an heißem Wasser zu lösen, die Flüssigkeit zu filtriren und wieder krystallisiren zu lassen.

Beide Salze krystallisiren leicht, so wie ihre Lösungen erkalten, in sechsseitigen, meist dünnen Prismen, welche oft in einer ebenen Fläche endigen, die anscheinend eine gerade Abstumpfung ist. Die Winkel dieser Krystalle wurden nicht gemessen, doch sind zwei derselben stumpfer als die übrigen vier. Das Subarseniat kann man in größeren Krystallen als das Subphosphat erhalten; allein die Form ist bei beiden gleich. Als Krystalle verändern sich diese Salze nicht an der Luft; allein in der Lösung absorbiren sie Kohlensäure, und wenn man sie wieder anschiessen läßt, findet man, daß eine Portion kohlensauren Natrons hartnäckig den Krystallen anhängt. Durch das beschriebene Verfahren ist es jedoch leicht, schöne Krystalle, frei von Kohlensäure und anscheinend rein zu erhalten.

Eine Lösung des Subarseniats durch einen Ueberschuß von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd niedergeschlagen, wird genau neutral, und es fällt braunes Silber-Subarseniat nieder, zum Beweise, daß das Natron-Subarseniat denselben Zustand von Neutralität und folglich

eine ähnliche Zusammensetzung besitzt wie das Silber Subarseniat. Das Subphosphat giebt mit demselben Reagenz gelbes Silber-Subphosphat, und eine Flüssigkeit, die gegen sehr empfindliches Kurkumäpapier entweder neutral oder sehr schwach alkalisch ist. Die Alkalinität muß indess zufällig seyn, da sie durch den kleinsten Zusatz von Essigsäure verschwindet. Diese Salze gehören also zu den Subsesquisalzen, welche anderthalb Atome Basis gegen ein Atom Säure enthalten ¹⁾). Als die alleinigen bekannten löslichen Salze von dieser Zusammensetzung sind sie interessant. Das Subphosphat ist früher von Dalton krystallisirt erhalten und als Reagenz empfohlen worden ²⁾); doch setzte er voraus, es enthalte zwei Mal so viel Natron als das gewöhnliche Phosphat. Auch Mitscherlich schloß aus der Menge der Kohlensäure, die beim Glühen vom phosphorsauren Natron mit kohlen-saurem Natron entwickelt wird, auf das Daseyn eines Subsesquiphosphats von Natron ³⁾). Dasselbe Salz scheint auch Thomson in die Hände gefallen zu seyn, und zwar als zufälliges Product; da er es aber als ein kohlenphosphorsaures Natron beschreibt, war es vermuthlich unrein ⁴⁾).

Diese Salze haben folgende Eigenschaften. Sie schmecken stark alkalisch, und wirken auf Chlor und Jod wie freie Alkalien. In der That wird der Ueberschuß ihres Alkalis durch die schwächsten Säuren abgeschieden, selbst durch Kohlensäure, und dann erhält man beim Krystallisiren wiederum das gewöhnliche rhomboidale Phosphat oder Arseniat. Wenn reine Krystalle in neutrales salpetersaures Ammoniak gebracht werden, so entweicht das flüchtige Alkali.

1) Drei Atome Sauerstoff in der Base gegen fünf in der Säure,

2) *Manchester Memoirs N. S. Vol. III p. 12.*

3) *Annal. de chim. et de phys. T. XIX p. 363.*

4) *First Principles etc. Vol. II p. 451 (Annal. Bd. VI S. 78).*

Bei 60° F. lösen 100 Th. Wasser 28 Th. krystallisirtes Natron-Subarseniat, und die Krystalle für sich schmelzen bei 186° F.

Bei 60° F. lösen 100 Th. Wasser 19,6 Th. krystallinisches Natron-Subphosphat, und die Krystalle schmelzen bei 170° F.; sie sind also, obwohl schmelzbarer, doch weniger löslich als das Subarseniat.

Außerordentlich interessant ist, dafs die Säure des Subphosphats durch Erhitzen dieses Salzes nicht in Pyrophosphorsäure verwandelt wird, wie es doch beim gewöhnlichen phosphorsauren Natron der Fall ist. Wenn pyrophosphorsaures Natron mit einem Ueberschuß von kohlen-saurem Natron geglüht wird, so geht es, während Kohlensäure entweicht, gänzlich in Subphosphat über, welches in der gewöhnlichen Form krystallisirt, und keine Pyrophosphorsäure, sondern Phosphorsäure enthält. Diese Umwandlung geht gleich gut vor sich, wenn auch beide Salze, das Carbonat und das Pyrophosphat, vor dem Glühen wasserfrei gemacht wurden; und man kann also ein wasserfreies Subphosphat von Natron erhalten. Eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, dem man eine hinlängliche Menge ätzenden oder kohlen-sauren Natrons hinzugesetzt hat, kann nicht zur Trockne verdunstet werden, ohne dafs es nicht zu Subphosphat wird. Allein man kann das pyrophosphorsaure Natron stundenlang mit ätzendem Natron kochen, ohne dafs es sich verändert, sobald man nur nicht die Lösung zur Trockne verdampft; es krystallisirt hernach in der ursprünglichen Form, und zeigt nicht die geringste Anlage zur Bildung eines Subpyrophosphats.

Ich muß hier voranschicken, dafs die vorübergehenden und viele andere, später zu erwähnende Thatsachen am leichtesten durch die Hypothese erklärt zu werden scheinen, dafs die Phosphorsäure, im Gegensatz zur Pyrophosphorsäure, charakterisirt ist durch die Neigung, sich mit drei Atomen Base zu verbinden; — dafs das gemeine

phosphorsaure Natron z. B. phosphorsaures Natron und Wasser ist, und zur Formel hat: Na^2HP^1). Dieß basische Wasser kann nun durch ein Atom von irgend einer der gewöhnlichen Basen ersetzt werden, z. B. durch ein Atom Natron, wie in unserem Subphosphat, dessen Formel ist Na^3P , oder durch ein Atom Silberoxyd ²⁾, wie in dem gelben Subphosphat von Silber, und so in den übrigen Subphosphaten. Wir haben hier einen Leitfaden, die Neigung der Phosphorsäure zur Bildung solcher Subsesquisalze einzusehen; so tauscht das gemeine phosphorsaure Natron, welches wir als Fällmittel anwenden, sein basisches Wasser gegen eine fixe Basis aus. Wiewohl also ein Phosphat von neutraler Zusammensetzung, wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron, nicht wasserfrei gemacht werden kann, ohne nicht in ein Pyrophosphat überzugehen, so können doch die Subphosphate, da sie einen Ueberschuß an fixer Base haben, wasserfrei gemacht werden, wie Stromeyer beobachtet hat; und in der That lassen sie sich auch nicht in pyrophosphorsaure Salze umwandeln.

Die Pyrophosphorsäure von Clark, welche in dem pyrophosphorsauren Natron vorhanden ist, scheint sich nur mit zwei Atomen Basis zu verbinden.

Phosphorsäure, welche in weißen Flaschen, durch Verbrennung von Phosphor in Luft oder Sauerstoffgas erzeugt worden, oder die, welche stark geglüht worden, macht, wie wir später finden werden, eine dritte Abänderung von Phosphorsäure aus. Diese dritte Varietät zeichnet sich dadurch aus, daß sie für sich Eiweiß ge-

1) Hr. Graham schreibt die Formel so Na^3HP , nimmt also das Wasserstoff- und Phosphoratom doppelt so groß als Berzelius. Wir haben hier immer die Berzelius'schen Verthebeibehalten. P.

2) Wenn zugleich die beiden Atome Natron durch zwei Atome Silberoxyd ersetzt werden. P.

rinnen macht, dafs sie, selbst ungebunden, Niederschläge erzeugt in Chlorbarium, Chlorcalcium u. s. w.

Ich habe viel Zeit und Mühe darauf verwandt, das Verbindungswasser in den vorbergehenden basischen Salzen zu bestimmen. Beide Salze wirken, wenn sie durch Erhitzung getrocknet werden, mit eben der Heftigkeit als ätzende Alkalien auf Glas, absorbiren Kohlensäure mit Begierde; und halten eine kleine, aber merkliche Menge Wasser in der intensivsten Hitze zurück. Die Aufgabe ist daher mit Schwierigkeiten umgeben.

(1) Vortreffliche harte Krystalle von basisch arsen-sauren Natron verlieren nichts, wenn sie gepülvert an trockne Luft gelegt werden. Auf's Vorsichtigste in einer Platinflasche auf dem Sandbade getrocknet, verloren:

1)	42,42	Gran	krystall.	Salz	an	Wasser	21,13	in	Proc.	49,81
2)	26,04	-	-	-	-	-	12,94	-	-	49,69
3)	41,0	-	-	-	-	-	20,40	-	-	49,76

Mittel 49,75

Diese Resultate zeigen die gesammte Wassermenge, welche das Salz durch alleinige Wirkung der Hitze verliert; denn als eine Vorlage luftdicht mit der Flasche verbunden, und das Salz darauf in jedem Versuch einige Minuten lang bis zur vollen Rothgluth erhitzt wurde, verlor es nichts mehr am Gewicht. Es fand keine merkliche Absorption von Kohlensäure statt, wenn der Versuch auf diese Weise ausgeführt wurde. Das Salz war nicht geschmolzen, und in der That schmilzt es auch nicht in starker Weifsglühhitze.

Defungeachtet enthält das geglühte Salz noch Wasser, wie sich zeigen läfst, wenn man es mit einem Körper schmilzt, der fähig ist, sich mit dem Ueberschufs des Alkalis zu verbinden. Doppelt-chromsaures Kali läfst sich in einer Glasröhre über der Weingeistlampe leicht im flüssigen Zustand erhalten. Wirft man in diefs schmelzende und wasserfreie Salz geglühtes Subarseniat, so ent-

weicht eine merkliche Menge Wasser, welche sich in dem oberen Theil der Röhre verdichtet.

Versuch 1. Ungefähr 50 Gran geschmolzenen doppelt-chromsauren Kalis, wie es beim Erkalten zerfällt, aber noch warm, wurden in die Platinflasche gebracht, welche die 13,1 Gran geglühten Salzes von dem früheren zweiten Versuch enthielt, und das Ganze mittelst einer Weingeistlampe eine beträchtliche Zeit lang im Zustande der Schmelzung erhalten. Das Salz verlor noch 0,16 Gran, ohne dafs sich grünes Chromoxyd bildete. Dieser nachträgliche Verlust macht 0,62 Proc. vom krystallisirten Salze aus, und erhebt den gesammten Betrag des Wassers auf 50,31 Procent.

Versuch 2. 25,57 Gran krystallisirten Subarseniats wurden, mit etwas Wasser, in einen Tiegel gethan, welcher schon 20 Gran reiner wasserfreier Arsensäure enthielt, die schon zuvor über der Weingeistlampe in einer sie nicht zersetzenden Hitze geglüht worden war. Das Ganze wurde vorsichtig getrocknet und endlich bei Rothglühitze geschmolzen. Der Verlust betrug 12,8 Gran oder 50,06 Procent.

Versuch 3. Zu 25,11 Gran doppelt-arsensauren Natrons, das zuvor im Tiegel geschmolzen worden, wurden 45,5 Gran basisch arsensauren Natrons und eine zur Lösung des Ganzen hinlängliche Menge von Wasser hinzugesetzt. Vorsichtig in einem, wie gewöhnlich, zum Theil mit einem Uhrglase bedeckten Tiegel eingetrocknet, und endlich bis zum Rothglühen erhitzt, verlor das Subarseniat 22,88 Gran oder 50,29 Procent. Diese letztere Methode ist gewifs die vorzüglichste für diefs Problem.

Das Mittel aus den angeführten drei Versuchen giebt den gesammten Wassergehalt des basisch arsensauren Natrons zu 50,22 Procent, während die durch Hitze allein ausgetriebene Menge nur 49,75 Procent beträgt. Mithin beträgt die zurückgehaltene Menge 0,47 Procent.

Wenn das geglühte Salz, welches diese kleine Was-

sermenge noch enthält, in äußerst feines Pulver verwandelt, und darauf abermals auf dem Sandbade erhitzt wird, so wird alles Wasser ausgetrieben, bis auf eine bloße Spur.

Wiewohl die von dem geglühten Salze zurückgehaltene Wassermenge klein ist, darf sie doch nicht unbeachtet bleiben, da sie auf eine innere Veränderung des Subarseniats hindeutet. In offenem Feuer geglüht absorbiert dieses Salz Kohlensäure und braust dann lebhaft mit Säuren. Zu gleicher Zeit wird das Salz wasserfrei. Dieses mag davon herrühren, daß das Natronhydrat zu kohlen-saurem Natron geworden ist.

Eine Portion basisch arsensauren Natrons, welche über der Weingeistlampe getrocknet worden, wurde gepulvert und aufs Neue in demselben Tiegel mit einer Quantität kohlen-sauren Ammoniaks geglüht, so daß (wie zu glauben stand) das Maximum von Kohlensäure absorbiert werden mußte. Das Salz ward unbedeckt eine Zeit lang in schwacher Rothglühhitze erhalten, nachdem schon alles kohlen-saure Ammoniak davon gegangen war. Es fand sich, daß die Menge der absorbierten Kohlensäure sich am genauesten bestimmen ließe, wenn man das Gas über Quecksilber mit einer kleinen Menge wenig verdünnter Salzsäure entwickelte.

Elf Gran des geglühten Salzes lieferten 0,49 Kubikzoll Kohlensäure bei 60° F., also 0,23 Gran, denen 0,56 Gran kohlen-sauren Natrons entspricht. 100 Theile des geglühten Salzes enthielten also 2,1 Kohlensäure oder 5,1 kohlen-saures Natron; 2,1 Kohlensäure entsprechen 0,9 Wasser; allein 50 Th. geglühten Salzes halten, wie zuvor gezeigt, 0,47 Wasser zurück, folglich müssen 100 Th. geglühten Salzes 0,94 Wasser zurückhalten. Es erhellt demnach, daß die Kohlensäure gerade in der Menge zugegen war, welche zur Ersetzung des Wassers erfordert wurde. Die Kohlensäure wird nicht durch eine intensive Weißglühhitze ausgetrieben.

Anzunehmen, daß unser Salz die beträchtliche Menge Natron, welche kohlen-sauer wird, als zufällig und nicht als wesentlich enthalte, ist durchaus unzulässig; denn zu allen diesen Versuchen wurde das Salz in klaren, grofsen und vollkommenen Krystallen angewandt. Einer solchen Annahme widerspricht auch die Bestimmung des Natrongehalts.

Der Wassergehalt des Salzes, nämlich 50,22 Proc., ist nicht leicht mit unseren besten Bestimmungen der Atomgewichte zu vereinigen. Nimmt man das von Berzelius gegebene Atomgewicht der Arsensäure an, welches ich bestätigt gefunden habe, so würde ein Salz mit:

24 Atom ¹) Wasser enthalten 50,82 Proc. Wasser

23 $\frac{1}{2}$ - - - - - 50,29 - - -

23 - - - - - 49,75 - - -

Das Resultat unserer Versuche stimmt genau mit der mittleren Zahl, ist vielleicht verträglich entweder mit 23 oder 24 Atomen Wasser. Vermuthlich werden die Chemiker mit mir darin übereinstimmen, daß die letzte Annahme die wahrscheinlichste sey. Wenn dem so ist, so ist es sonderbar, daß das Subarseniat nur dadurch vom Arseniat abweicht, daß 1 Atom Natron durch 1 Atom Wasser ersetzt ist, denn das letztere Salz enthält 25 At. Wasser.

Es ist bekannt, daß die analytische Bestimmung der Säure in den Arseniaten und Phosphaten mit bedeutender Schwierigkeit verknüpft ist, hauptsächlich wegen der Wandelbarkeit in den Verhältnissen der Niederschläge.

41,87 Gran krystallisirten basisch arsensauren Natrons, gefällt durch einen Ueberschufs von reinem essigsau- ren Bleioxyd, gaben eine neutrale Mutterlauge, und eine

- 1) Wir sind hier genöthigt (sagt Hr. Graham) ein Doppelatom Arsensäure ($As=1440,1$) anzunehmen, und diese basischen Salze zu betrachten als zusammengesetzt aus 1 Atom Arsensäure (enthaltend 5 Atome Sauerstoff) und 3 Atomen Base (enthaltend 3 Atome Sauerstoff).

Menge von basisch arsensaurem Blei, welches ohne Filtrum durch Abgießen gewaschen und durch Rothglühen getrocknet 46,41 Gran wog. 35,17 Gran dieses basisch arsensauren Bleioxyds frisch geglüht und in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst, gab mit schwefelsaurem Natron 35,86 Gran schwefelsauren Bleioxyds, welche 26,38 Bleioxyd enthalten. Bei solchen Berechnungen sind hier die Berzelius'schen Zahlen angewandt. Die analysirte Portion des basisch arsensauren Bleis enthielt demnach 8,79 Arsensäure, und die gesammten 46,41 Gran jenes Bleisalzes enthalten 11,62 Arsensäure. Das krystallisirte basisch arsensaure Natron enthält also 27,76 Proc. Arsensäure.

Das Natron des Salzes ward auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Arsensäure wurde durch essigsaures Bleioxyd gefällt und dieses abfiltrirt, die Flüssigkeit erwärmt und der Ueberschufs des Bleis durch kohlensaures Ammoniak entfernt. Die Lösung des entstandenen essigsauen Natrons wurde nun filtrirt, eingengt, in einem Platintiegel auf einem Sandbade mit größter Vorsicht zur Trockne verdampft, der Rückstand zum Theil mit einem Uhrglase bedeckt, und zuletzt durch volle Rothglühhitze zersetzt, wobei der Tiegel mit dem Uhrglase bedeckt blieb, da bei dem Aufbrausen während der Zersetzung der essigsauen Salze kleine Theilchen mit beträchtlicher Kraft in die Höhe geworfen werden, und sonst verloren gegangen seyn würden. Die Lösung des kohlensauren Salzes wurde dann filtrirt, in einem Tiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand strenge roth geglüht. Nachdem ich alle nöthigen Vorsichtsmafsregeln hatte kennen lernen, bekam ich folgende Resultate:

Versuch I. 39,98 Gran krystallisirten basisch arsensauren Natrons lieferten 15,61 kohlensaures Natron, entsprechend 9,14 Natron. Das Salz enthielt also 22,87 Procent Natron. 22,87 Natron enthalten aber 5,85 Sauerstoff, und 50,22 Wasser enthalten 45,74 Sauerstoff. Der

Sauerstoff des Wassers beträgt also 7,819 Mal so viel als der der Base. Da aber drei Atome Sauerstoff in der Base sind, so sind $7,819 \times 3$ oder 23,457 Atome Sauerstoff im Wasser.

Versuch II. 40,3 Gran krystallisirten Subarseniats lieferten 15,73 kohlensaures Natron, entsprechend 9,21 Natron, das Salz enthält also 22,85 Procent Natron.

Versuch III. 21,62 Gran krystallisirten Subarseniats gaben 8,41 kohlensaures Natron, entsprechend 4,93 Gran oder 22,8 Procent Natron.

Diese Versuche stimmen sehr gut unter sich; doch bin ich zweifelhaft, ob diese Methode das Alkali bei den Arseniaten mit voller Genauigkeit, und nicht etwas in Ueberschuß gebe. Das allgemeine Resultat der Analysen wäre demnach folgendes:

Natron-Subarseniat.	Versuch.	Rechnung mit 23 At. Wasser.
Arsensäure	27,76	27,69
Natron	22,85	22,55
Wasser	50,22	49,75
	<hr/> 100,83	<hr/> 100,00.

(2) Die zur Analyse genommenen Krystalle des basisch phosphorsauren Natrons waren kleiner als die des basisch arsensauren, aber gut ausgebildet und merkwürdig rein, frei von jeder Spur von Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure.

Versuch I. Eine kleine Portion des Salzes ward gepulvert und in eine trockne Atmosphäre gebracht, wobei es etwas an Gewicht verlor. Von dem so getrockneten Salze verloren 29,12 Gran, als sie, wie es beim Subarseniat beschrieben ist, in einer Platinretorte geglüht wurden, 16,07 Gran oder 55,19 Procent Wasser.

Versuch II. 21,83 Gran krystallisirten Salzes, auf dem Sandbade in der Platinretorte erhitzt, verloren 12,05 Gran oder 55,20 Procent Wasser. Darauf über der Weingeistlampe bis zum Rothglühen erhitzt, schien der

Verlust nur 12,01 Gran zu betragen; allein das geglühte Salz hatte, trotz aller Vorsicht, etwas Kohlensäure angezogen, und brauste nun mit Säuren. Beide Versuche geben daher dasselbe Resultat.

Das Salz enthielt noch etwas Wasser, etwa zwei Mal so viel als das Subarseniat unter denselben Umständen. Als aber das geglühte Subphosphat in ein unfühbares Pulver verwandelt und dann abermals erhitzt ward, ging der grössere Theil des zurückgehaltenen Wassers leicht davon.

Versuch III. 19,36 Gran krystallisirten Salzes mit frisch geglühtem Bleioxyd geschmolzen, verloren 10,84 Gran oder 55,99 Procent, d. h. den ganzen Wassergehalt des Salzes.

Versuch IV. Zu 17 Gran frisch im Tiegel geschmolzenen Natron-Biphosphats wurden 35,54 Gran krystallisirten Natron-Subphosphats gesetzt, nebst einer solchen Quantität Wasser, als zur Lösung der Salze bei der Digestion nöthig war. Abgedampft zur Trockne und Rothgeglüht, ohne es zu schmelzen, erlitt das Salz einen Verlust von 19,92 Gran. 100 krystallisirten Salzes verloren also 56,05 Wasser.

Unter Zutritt von Kohlensäure geglüht, absorbirt das Subphosphat wie das Subarseniat das Gas, wobei es zugleich wasserfrei wird; bei Wiederauflösung in Wasser liefert es aber wieder Krystalle von der ursprünglichen Form und Zusammensetzung, die eine Spur von Kohlensäure enthalten.

Eine Quantität Subphosphat bestand nach dem Glühen in einem offenen Tiegel aus 100 basisch phosphorsaurem Natron und 2,3 Kohlensäure.

Eine andere Portion, mit einer Masse von trockenem kohlensauren Ammoniak in demselben Tiegel geglüht, bestand aus 100 Natron-Subphosphat und 2,25 Kohlensäure.

Eine Quantität Subphosphat, die in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak gelöst, und dadurch also mit

einer großen Menge Kohlensäure verunreinigt worden, wurde drei Mal geglüht und dazwischen immer gepulvert. Zuletzt bestand sie aus 100 Subphosphat und 1,7 Kohlensäure, oder 100 Subphosphat und 4,3 Carbonat.

Aus dem letzten Versuche scheint zu folgen, daß durch das Pülvern und abermalige Glühen des Salzes die Menge der Kohlensäure vermindert wird, wie das Wasser bei dem Hydrat desselben Salzes.

Das geglühte Salz schmolz nicht bei starker Weißglühhitze, sondern nahm, wo es das Platin berührte, eine schön blaue Farbe an.

Nach dem Mittel aus den beiden oben beschriebenen Versuchen enthalten 100 krystallisirtes phosphorsaures Natron 56,03 Wasser. Dreiundzwanzig Atome würden nur 55,61 Procent und vierundzwanzig Atome 56,66 Procent Wasser geben ¹⁾).

Das Natron des Subphosphats wurde direct bestimmt in gleicher Weise wie das Natron des Subarseniats.

Versuch I. 41,23 Gran krystallisirten Salzes gaben 17,27 kohlensauen Natrons, entsprechend 10,12 Natron. Darnach enthalten 100 krystallisirten Salzes 24,54 Natron.

Versuch II. 40 Gran krystallisirten Salzes gaben 16,97 kohlensauen Natrons, entsprechend 7,03 Gran oder 24,87 Procent Natron.

Es wurde auch versucht die Phosphorsäure direct zu bestimmen durch Fällung mit salpetersaurem Silber, welche eine entweder genau neutrale oder schwach alkalische Mutterlauge giebt. Das Resultat war 18,6 Procent Phosphorsäure, welches gewiß der Wahrheit nahe kommt. Allein es wurde entdeckt, daß das basisch phosphorsaure Silberoxyd eine Portion vom salpetersauren Silber mit niederrifs, welche sich zwar durch anhaltendes Waschen vermindern, aber nicht gänzlich entfernen liefs. Das basisch arsensaure Silberoxyd hat dieselbe Eigenschaft. So

1) Das Doppelatom von Phosphorsäure (\ddot{P}) = 892,3 angenommen.

wurde gefunden, dafs, um 27,5 krystallisirten Natron-Subphosphats zu fällen, 38,1 Gran geschmolzenen salpetersauren Silberoxydes nöthig waren, was die nach der Theorie erforderliche Menge um mehr als einen Gran übertrifft. 25 Gran krystallisirten Natron-Subarseniats erforderten 31,08 Gran salpetersauren Silbers zur vollständigen Fällung, also ebenfalls einen Ueberschufs vom Fällmittel. Aus diesen Niederschlägen wurden durch Erwärmung Dämpfe von salpetriger Säure entwickelt. Als genau neutrales salpetersaures Ammoniak zuerst mit einer Lösung von Natron-Subarseniat gemischt wurde, war eine geringere Menge salpetersauren Silberoxyds erforderlich; 30,05 Gran salpetersauren Silberoxyds liefsen noch einen Ueberschufs von arseniger Säure, wenn sie zu 25 Gran basisch arsensauren Natrons gesetzt wurde; nach Zusetzen von noch 0,06 Gran salpetersauren Silberoxyds enthielt aber die Flüssigkeit einen Ueberschufs von Silber; allein das salpetersaure Ammoniak hält in der Lösung eine Spur vom basisch arsensauren Silberoxyd zurück. Es ist sonderbar, dafs das reine basisch arsensaure Silber, wie es auf dem zuletzt erwähnten Wege gefällt worden, nichts aus einer Lösung vom salpetersauren Silberoxyd mit sich reifst. Diefs zeigt, dafs das basisch arsensaure Silberoxyd das lösliche Nitrat blofs im Augenblick der Fällung niederreifst, durch eine Art chemischer Verwandtschaft, die sehr verschieden ist von der Anziehung der Thierkohle zu manchen in Lösung befindlichen Stoffen.

Zusatz von ein wenig Essigsäure zu einer Lösung von basisch arsensauren Natron veranlafst einen beträchtlichen Abgang in dem Betrage des durch das salpetersaure Silberoxyd bewirkten Niederschlags.

Aus dem Natrongehalt des untersuchten Salzes kann mit Zuverlässigkeit gefolgert werden, dafs dasselbe ein Subsesquiphosphat ist. Die Krystalle bestehen aus:

Subsesquiphosphat von Natron	43,97
Wasser	56,03
	<hr/> 100,00.

2) Basisch phosphor- und basisch arsensaures Kali.

Die entsprechenden Kalisalze wurden zwar dargestellt, allein es gelang nicht sie rein zu erhalten.

Als ätzendes Kali in Ueberschufs zu Phosphorsäure gesetzt wurde, wurde die, obwohl verdünnte Lösung schlammig, und es entstand ein theils flockiger und theils sandiger Niederschlag. Der Niederschlag in beiden Gestalten ist, nach der Untersuchung des Dr. Thomson ¹⁾, Biphosphat von Kali. Als Arsensäure in gleicher Weise mit einem Ueberschufs von ätzendem Kali behandelt wurde, fiel kein unlösliches Salz nieder, als aber die Lösung eingedampft wurde, krystallisirte es fast ganz in Form kleiner Nadeln. Diese Krystalle konnte ich nicht vom kohlen-sauren Kali befreien; sie waren entweder durch sich selbst oder durch die Gegenwart von freiem Kali außerordentlich zerfließlich. Es ist aller Grund zu glauben, daß sie ein dem Natronsalz entsprechendes basisches Salz ausmachen.

Krystallisirtes basisch phosphorsaures Kali läßt sich indeß bilden durch Zusammenschmelzen von Phosphorsäure mit einem Ueberschufs von kohlen-saurem Kali (es wurde Bicarbonat angewandt). Eine starke Auflösung krystallisirt in kleinen Nadeln, wie die vorherigen basischen Salze. Diese Krystalle waren ungemein löslich, und hielten etwas kohlen-saures Kali zurück, waren aber nicht ganz zerfließlich. Sie fällten aus überschüssigem salpetersauren Silberoxyd das gelbe Subphosphat, und gaben eine neutrale oder schwach alkalische Mutterlauge.

Das lösliche basisch arsen- und basisch phosphor-saure Natron bietet eine günstige Gelegenheit dar, die

1) *Inorganic Chemistry, Vol. II.*

entsprechenden unlöslichen basischen Erd- und Metallsalze darzustellen. Bekanntlich entstehen die Salze dieser Art zwar auch wenn neutrale arsen- oder phosphorsaure Alkalisalze als Fällmittel angewandt werden. Die darauf folgende und unvermeidliche Sauerheit der Mutterlauge verhindert aber leicht die vollständige Fällung, da die phosphorsaurer Salze, mit wenigen Ausnahmen, in einem Ueberschufs von Säure löslich sind.

3) Basisch arsen- und basisch phosphorsaurer Baryt.

Zu einer Lösung des basisch arsensauren Natrons wurde Chlorbarium bis zum geringen Ueberschufs hinzugesetzt. Der Niederschlag war erst gallertartig und bestand aus einer wenig durchscheinenden Masse; als man aber die Flüssigkeit erwärmte, ward der Niederschlag sogleich kleinflockig und schwer, und sank zu Boden. Die Mutterlauge war stark alkalisch, und der Niederschlag, fand sich, hatte eine Quantität vom basisch arsensauren Natron mit niedergerissen, von welcher er durch fortgesetztes Waschen nicht ganz befreit werden konnte. Berzelius hat bemerkt, dafs der Baryt am meisten geneigt ist, sich mit der Phosphorsäure zu einem neutralen Salze zu verbinden; diefs gilt auch für die Arsensäure und erklärt die obige Störung der Fällung, da wahrscheinlich ein wenig neutrales Salz gebildet wurde. Das Verfahren wurde nun umgekehrt, d. h. in eine grofse Menge neutraler Lösung von Chlorbarium eine Lösung von 50 Gran basisch arsensauren Natrons allmählig und unter Umrühren hinzugeschüttet. Es fiel schnell ein pulverförmiger schwerer Niederschlag zu Boden. Die filtrirte Mutterlauge stellte die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers in einigen Stunden nicht ganz wieder zu Blau her; allein sie wirkte zugleich alkalisch auf Kurkumpapier, wiewohl schwach. Der Niederschlag liefs sich indess leicht auswaschen. Während er noch feucht war hatte er auf dem Filter eine merkliche Spur von Kohlen-